

⑫ 公開特許公報(A) 平2-180911

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)7月13日
 C 08 F 220/56 MNC 8620-4 J
 A 61 K 7/075 8314-4 C
 7/08 8314-4 C
 7/11 8314-4 C
 // C 08 F 220/12 MMD 8620-4 J
 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

④発明の名称 被膜形成樹脂及びそれを含有する毛髪化粧品

②特 願 昭63-309821

②出 願 昭63(1988)12月9日

⑦発 明 者 三 田 勝 已 千葉県船橋市印内3-20-1 花王船橋寮
 ⑦発 明 者 織 田 卓 和歌山県和歌山市坂田495-42
 ⑦発 明 者 山 本 裕 三 千葉県佐倉市王子台4-9-2
 ⑦発 明 者 近 藤 昭 裕 和歌山県和歌山市西浜3丁目8番59号
 ⑦出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ⑦代 理 人 弁 理 士 有 賀 三 幸 外2名

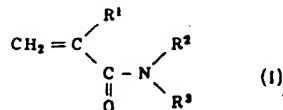
明 細 書

1. 発明の名称

被膜形成樹脂及びそれを含有する毛髪化粧品

2. 特許請求の範囲

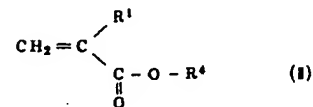
1. (a) 式(I)で表わされる(メタ)アクリルアミド系モノマー30～80重量%、



(式中、R¹は水素原子またはメチル基を、R²及びR³は同一または相異なつて水素原子または炭素数4～12のアルキル基を示すか、R²とR³が一緒になつて隣接する窒素原子と共に環を形成する)

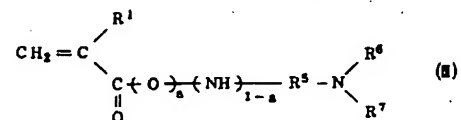
- (b) 式(II)で表わされる(メタ)アクリル酸

エステル系モノマー5～45重量%、



(式中、R¹は上記と同じ意味を有し、R⁴は炭素数1～4のアルキル基を示す)

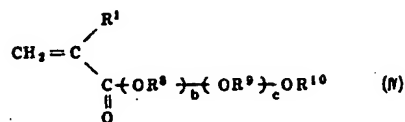
- (c) 式(III)で表わされる三級アミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマー及び/または(メタ)アクリルアミド系モノマー2～30重量%



(式中、R¹は前記と同じ意味を有し、R⁵

は炭素数2～3のアルキレン基を、 R^6 及び R^7 は同一または相異なつてメチル基またはエチル基を、 a は0または1を示す)
および

(d) 式(N)で表わされる(メタ)アクリル酸
エステル系モノマー0～30重量%



(式中、 R^1 は前記と同じ意味を有し、 R^8 及び R^9 は相異なる炭素数2～4のアルキレン基を、 R^{10} は水素原子またはメチル基を、 b 及び c はそれぞれ0～50の数を示すが、 b と c が同時に0とはならない)の共重合体である被膜形成樹脂。

ビニル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体等が用いられている。

(発明が解決しようとする課題)

毛髪化粧料中に含有させる被膜形成樹脂は、通常使用する場合、ある程度のセット保持力を有している。しかし、高湿条件下では従来のポリマーは吸湿により粘着性を増し、更には流動性のものとなり、毛髪のセットを十分に維持できなかつた。一方、毛髪化粧料はシャンプー洗浄で容易に除去できなければならぬ。すなわち、一方では水溶性が、他方では低い吸湿性が要求されている。この相反する要求を同時に満たすことは困難であり、従来はやむを得ず水溶性を断念して他の溶剤または溶剤混合物を用いる場合が多かつた。

2. 共重合体が、その三級アミノ基の少なくとも50%が無機酸または有機酸により中和されたものである請求項1記載の被膜形成樹脂。
3. 請求項1または2記載の被膜形成樹脂を含有する毛髪化粧料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、被膜形成樹脂及びそれを含有する毛髪化粧料に関する。

[従来の技術]

従来、整髪力、セット保持力等の付与等の目的でヘアスプレー、セツトローション等の毛髪化粧料中に被膜形成樹脂が添加されている。被膜形成樹脂としては、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン/酢酸

また、エアゾールの場合、噴射剤として現在広く用いられているフロンガスは、化学的に安定であり、燃焼性、毒性等の面からも理想的な噴射剤であるが、近年フロンガスに由来すると推定されるオゾン層の破壊という環境的な問題が生じ、完全にハロゲン化されていないフロンガス及び全くハロゲン原子を含まない噴射剤に置き換わる傾向にある。このような噴射剤としては例えばプロパン、ブタン、イソブタン、それらの混合物等の炭化水素(LPG)が考えられる。しかしLPGは、フロンガスよりも被膜形成樹脂の溶解度が小さい傾向にあり、現在のエアゾールの噴射剤を単にLPGに置き換えた場合、エアゾール製品中の被膜形成樹脂が析出して使用できなくな

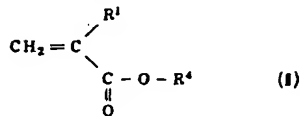
る。従つて LPG で被膜形成樹脂を溶解させるためにはスプレー中の溶剤（エタノール、イソプロピルアルコール等）を増量せねばならず、この結果噴射されるミストが大きく重くなり、美しい整髪は困難となる。

また特にヘアスプレー等のセツト剤は、乾燥後髪がゴワついたりガサつくなど、感触を悪くするものであつた。

その他ブラッシング等により毛髪表面の樹脂被膜が剝離する、いわゆるフレーキングが生じ、髪のがつやが悪くなる等の問題があつた。
〔課題を解決するための手段〕

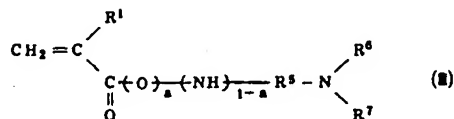
かかる実状において本発明者らは鋭意研究を重ねたところ、特定の共重合体を被膜形成樹脂として用いることにより上記課題を解決

～45重量%、



（式中、 R^1 は上記と同じ意味を有し、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基を示す）

- (c) 式(II)で表わされる三級アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル系モノマー及び／または（メタ）アクリルアミド系モノマー（以下モノマー(II)という）2～30重量%

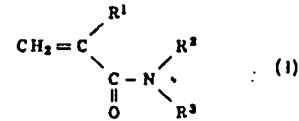


（式中、 R^1 は前記と同じ意味を有し、 R^5 は炭素数2～3のアルキレン基、 R^6 及び R^7 は

できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、

- (a) 式(I)で表わされる（メタ）アクリルアミド系モノマー（以下モノマー(I)という）30～80重量%、



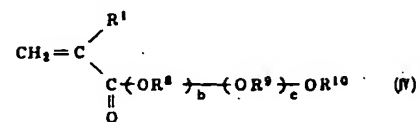
（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 及び R^3 は同一または相異なつて水素原子または炭素数4～12のアルキル基を示すか、 R^2 と R^3 が一緒になつて隣接する窒素原子と共に環を形成する）

- (b) 式(I)で表わされる（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（以下モノマー(II)という）5

同一または相異なつてメチル基またはエチル基を示す）

および

- (d) 式(III)で表わされる（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（以下モノマー(III)という）0～30重量%、



（式中、 R^1 は前記と同じ意味を有し、 R^8 及び R^{10} は相異なる炭素数2～4のアルキレン基、 R^{10} は水素原子またはメチル基、 b 及び c はそれぞれ0～50の数を示すが、 b と c が同時に0とはならない）

の共重合体である被膜形成樹脂及びそれを含

有する毛髪化粧料を提供するものである。

本発明の被膜形成樹脂の製造に用いられるモノマー(I)としては、例えば(メタ)アクリルアミド、N-γ-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ε-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-ラウリル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等が挙げられ、中でもN-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-ラウリル(メタ)アクリルアミド等が特に好ましい。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ、モノマー全体の30~80重量%、好ましくは40~70重量%用いられる。

モノマー(II)としては、例えば(メタ)ア

また、モノマー(III)としては例えば(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ、モノマー全体の0~30重量%、好ましくは5~15重量%用いられる。

本発明の被膜形成樹脂は、上記のモノマーを組み合わせ、ラジカル重合開始剤の存在下、公知の重合法、即ちバルク重合法、溶液重合

法、懸濁重合法、乳化重合法等により共重合させて製造できるが、特に溶液重合法が有利である。溶液重合法で用いる溶剤としては、水混和性有機溶剤(水との混合物でもよい)が好ましい。この有機溶剤は単独で、または2種以上の成分を混合して用いることができる。この水混和性有機溶剤の例としては、炭素数1~3の脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール；ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン；エーテル、例えばテトラヒドロフラン、グライム、ジグライム、ジオキサラン等が挙げられ、とりわけメタノール、エタノール、アセトンまたはこれらと水との混合物が好ましい。

モノマー(IV)としては、例えば(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミノプロピル、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ、モノマー全体の2~30重量%、好ましくは5~15重量%用いられる。

本発明で使用するラジカル重合開始剤と

しては、アゾ化合物、例えば 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサニカルボニトリル)等が好適である。また、有機過酸化物、例えば t-ブチルペルオクタート、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシドも使えるが、モノマー(Ⅲ)の3級アミノ基とレッドックス反応を起こす可能性があるため、40℃以下の低温で重合しなければならない等、反応の制御が難

しい面があり、工業的にはあまり好ましくない。重合開始剤の使用量は、モノマー混合物に対し0.001~2.0モル%の間が好ましく、0.01~1.0モル%がより好ましい。

重合はモノマー混合物及び重合開始剤を全量仕込んだ後、加熱して行つてもよいし、各モノマー及び/又は重合開始剤を適宜滴下ないし分割仕込みすることにより行つてもよい。

重合の温度は使用されるラジカル重合開始剤、モノマー、溶剤の種類等により適宜選定されるが、通常30~100℃、好ましくは50~90℃である。また、その共重合は通常行なわれているように窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うことができる。

重合工程の後、重合反応液から再沈殿、あ

るいは溶剤留去等の公知の方法で共重合体を単離することができる。また、再沈殿を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等の公知の方法で得られた共重合体中より未反応のモノマーを除去することができる。こうして得られる共重合体の分子量(ゲル過クロマトグラフィー(ポリスチレン換算)による)は、重合条件を選択すれば1,000~1,000,000の範囲で制御できるが、本発明の目的には分子量10,000~500,000、特に好ましくは20,000~200,000のものが使用される。

かくして得られる共重合体は、水溶性付与のために、その3級アミノ基を無機酸または有機酸で中和して使用することができる。こ

の場合、全3級アミノ基の50%以上を中和するのが好ましい。無機酸としては例えば塩酸、硫酸、リン酸等が、有機酸としては例えば酢酸、グリコール酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、酒石酸、クエン酸、マレイン酸、リンゴ酸等が挙げられる。

本願の第2の発明である毛髪化粧料としては、例えばヘアスプレー、セツトフォーム、セツトローション、ジェル、シャンパー、リンス等が挙げられ、水溶液、水性アルコール溶液、乳濁液、クリーム、ゲル等の各種剤型で用いることが出来る。これら毛髪化粧料はヘアスプレー、セツトフォーム等噴射剤を用いるものと、セツトローション、ヘアセツトジェル、シャンパー、リンス等噴射剤を用い

ないものと大別されるが、本発明の毛髪化粧料としては、噴射剤を用いるものが好ましい。

噴射剤を用いる毛髪化粧料においては、原液中に本願発明の被膜形成樹脂を0.01～1.5重量%、好ましくは2～6重量%、エタノール等の低級アルコール類、ポリオール類、水から選ばれる溶剤を50～99.8重量%、炭化水素類、エステル油類、シリコン及びその誘導体、天然油脂類等から選ばれる油剤を0.1～2.0重量%程度含有させるのが好ましい。その他必要に応じて高級アルコール類、ミリスチン酸、オクチルドデシル、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル等の感触向上剤

量%、好ましくは1.0～3.0重量%、ポリアクリル酸、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子からなる増粘剤を0.5～2.0重量%、これに精製水及び所望により低級アルコールからなる溶剤を用いるのがよい。

その他、シャンプー、リンス等にも本願発明の被膜形成樹脂を0.1～5.0重量%、好ましくは0.5～2.0重量%用いることができる。

また、これらの毛髪化粧料組成物中には、一般に用いられる防腐剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、抗フケ剤等の薬効剤のほか、色素、香料等を目的に応じて添加してもよい。
〔発明の効果〕

本発明の被膜形成樹脂は、LPGに対し高い相溶性を有するため、エアゾール化粧料にお

を0.5～3.0重量%程度、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等アルキレンオキサイド付加型のアルキルエーテル類、カチオン化セルロース等のカチオン性高分子等の被膜形成助剤を0.1～3.0重量%程度併用してもよい。

噴射剤は、LPG 100%、フロンガス100%、LPG / フロン混合ガス等、いずれも用いることができるが、特にLPGガス50～100%の系で本願発明の被膜形成樹脂が好適に用いられる。原液と噴射剤の比は5 / 95～70 / 30、特に20 / 80～50 / 50が好ましい。

また、ヘアセットジェルの如きゲル状形態においては、被膜形成樹脂を0.5～10.0重

ける噴射剤の、フロンガスからLPGへの移行に対応できる。また、LPG等炭化水素系溶剤のみならず、芳香族系、ハロゲン系、ケトン系、エステル系等の種々の有機溶剤に対しても良好な相溶性を示すため、種々の形態で使用する事ができる。例えば、天然皮革、合成皮革、ゴム、プラスチック、ガラスなどの表面処理剤としても使用でき、各種基材に対して良好な感触、つや、光沢を与え、組成を選べば防曇効果、帯電防止効果等を付与することもできる。更につめ、皮膚などのタンパクに対しても良好な密着性を示すので、マニキュア等にも使用できる。また、特に三級アミノ基が中和された樹脂は水溶性とすることができ、通常の水洗浄によつて簡単に

落とすことができる。このように、本発明樹脂は適当な組成の選択により、各種用途に適応させることができる。

また、本発明の毛髪化粧品は、常湿下のみならず高湿下においても優れた整髪力、セット保持力を有しながら、シャンプー洗髪により容易に洗い落とすことができ、更には噴霧後の感触も良好なものである。

〔実施例〕

以下、被膜形成樹脂の合成例及び毛髪化粧料の実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例 1 ～ 12

還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素ガス導入管及び攪拌装置を取り付けた四つ口

フラスコ内にエタノール 100 部を入れ、60℃まで加熱した。その後、モノマー混合物 100 部及びエタノール 200 部（必要に応じて水も添加する）から成るモノマー溶液と開始剤をエタノール 33 部に溶かした開始剤溶液とを、1.5 時間かけてチッ素雰囲気下にて同時に滴下し、更に 8 時間 60℃を維持し、反応させた。重合後、水にて再沈精製し、80℃、20 mmHg にて 12 時間真空乾燥した。

得られたポリマーは淡黄色の固体であつた。

合成例 1 のポリマーは平均分子量 104,300

（テトラヒドロフラン溶液中での GPC：ポリスチレン換算）であつた。また合成例 2 ～ 12

のポリマーは、平均分子量 60,000 ～ 160,000 の範囲のものであつた。各ポリマーのモノマー組

成比等を第 1 表に示す。

以下余白

第1表

		合 成 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
単 量 体 (重 量 %)	(I)	N-1-ブチルアクリルアミド (1-BuAAm)	55	65	55	55	50	50		70	45	55	60
		N-1-オクチルアクリルアミド						40	50				
		エチルアクリレート (EA)	25		25	25	30	32		10	35	30	27
	(B)	メチルメタクリレート (MMA)		15									
		n-ブチルアクリレート (n-BuA)						30	20				
		N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート (DMAEA)	10	10			10	10	15	10	10	10	
	(B)	N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート (DEAEMA)			10				15				
		N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (DMAFAMA)				10							13
	(C)	メトキシポリエチレングリコール (PEG400) メタクリレート (PEGMA)	10	10	10				15	10	10	5	
		メトキシポリエチレングリコール (PEG1000) アクリレート				10			15				
開始剤		メトキシポリプロピレングリコール (PPG600) アクリレート				10							
		2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)					8						
開始剤		2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル) (V-65)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26		0.26	0.26	0.26	0.26	
		アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)						0.26				0.5	0.5

* 全単量体量に対する重量%で表わした。 ** 仕込み量を、全単量体量に対するモル%で表わした。

実施例 1

合成例 1 で得た共重合体 1.5 部を無水エタノール 32.988 部に溶解し、グリコール酸 0.062 部、油剤 (ジメチルポリシロキサン) 0.3 部及び香料 0.15 部を添加した。この溶液をエアゾール容器中に入れ、フロン 12 を 56.55 部及び LPG を 8.45 部圧入し、エアゾール組成物を得た。

実施例 2 ~ 10

第 2 表に示す成分を用いて実施例 1 と同様にしてエアゾール組成物を調製した。

以下余白

第 2 表

(重量%)

実 施 例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
共 重 合 体	1	1.5									
	2		1.5								
	3			1.5							
	4				1.5						
	5					1.5					
	6						1.5				
	7							1.5			
	8								1.5		
	9									1.5	
	10										1.5
中	乳 酸		0.092			0.074			0.074	0.074	0.074
和	グリコール酸	0.062					0.062				
剤	シメチロールグリコール酸			0.11	0.11			0.11			
	シメチロールロキサン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	香 料	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	無水エタノール	32.988	32.958	32.94	32.94	32.976	32.988	32.94	32.976	32.976	32.976
噴	フロン11				28.275						
射	フロン12	56.55			28.275						
剤	LPG	8.45	65.0	65.0	8.45	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
合	計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

実施例 1 1

下記成分を混合し、毛髪用セフトローションを得た。

合成例 1 の共重合体	2.0 重量%
ポリエーテル変性シリコン	1.0
乳 酸	0.12
エタノール	86.38
精製水	10.0
香 料	0.5
計	100.0

実施例 1 2

下記成分を混合し、毛髪用シャンプーを得た。

ラウリルポリオキシエチレン硫酸エステル トリエタノールアミン塩 (40%水溶液)	32.0 重量%
ラウロイルジエタノールアミド	4.0

ポリエチレングリコール

1.0

合成例 2 の共重合体

1.0

乳 酸

0.11

精製水

61.39

香 料

0.5

計

100.0

実施例 1 3

下記成分を混合し、毛髪用ジェルを得た。

合成例 2 のポリマー	2.0 重量%
乳 酸	0.1
精製水	80.0
カーボボール 940	0.5
トリエタノールアミン	0.5
エタノール	16.7
香 料	0.2

計

100.0

実施例 1 5

実施例 1 4

下記成分を混合し、毛髪用セットフォームを得た。

原液組成

合成例1の共重合体	3.0 重量%
ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル	0.5
ポリエーテル変性シリコン	1.5
エタノール	10.0
精製水	84.65
香 料	0.2
乳 酸	0.15
計	100.0

噴射剤 (LPG 100%)

原液/噴射剤重量比=90/10

下記成分を混合し、毛髪用リンスを得た。

合成例1のポリマー	1.0 重量%
グリコール酸	0.04
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	2.0
セチルアルコール	2.0
精製水	94.76
香 料	0.2
計	100.0

実施例 1 6

実施例 1、2、3 及び市販のヘアスプレー

A〔被膜形成樹脂としてポリビニルピロリドン (PVP) / 酢酸ビニル (VAc) = 6 / 4 を使用〕並びにこれらに含まれる被膜形成樹脂について以下の性能評価を行なった。

① セット保持力

長さ18cm、重さ1.5gの毛束を水でぬらし、直径2cmのロッドに巻いて自然乾燥させた。乾燥後、カールのついた毛髪からロッドをはずし、15cmの距離からエアゾール組成物を噴霧した。乾燥後恒温、恒湿箱(20℃、98%RH)、に30分間つるし、カールの伸びを観察し、セット保持力を判定した。この結果を第1図に示す。

② 被膜形成樹脂と噴射剤との相溶性

被膜形成樹脂(合成例1、2及び3で得られたもののグリコール酸による中和品並びにPVP/VAc=6/4)の20%エタノール溶液を透明なガラスビンに入れた。これに噴射剤(LPG)を封入し、沈殿物の生成したときのLPG量により被膜形成樹脂と噴射剤との相

溶性を評価した。

この結果を第3表に示す。

第3表

	合 成 例			市販品 A
	1	2	3	
相溶性	○	○	○	×

評価基準

○：良い(エタノール溶液に対し、200重量%以上)

△：普通(" 100~200重量%未満)

×：悪い(" 100重量%未満)

⑤ 感触評価

実施例 1 及び市販品 A のヘアスプレーを実験用人頭モデル（ウィッグ）に噴霧し、各感
触評価を行なった。

この結果を第 4 表に示す。

第 4 表

	実施例 1	市販品 A
総合評価	◎	△
すべり	○	◎
ごわごわ感	○	△
セット力	○	△
高湿度下でのセットの崩れ難さ	◎	×
洗い落ちやすさ	○	◎

◎：たいへん良い

○：良い

◎：普通

△：やや悪い

×：悪い

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明及び市販のヘアスプレーの高湿度におけるカーン保持力を示す図面である。

以 上

出願人 花 王 株 式 会 社

代理人 弁理士 有 賀 三 幸

弁理士 高 野 登 志 雄

弁理士 小 野 信 夫

第 1 図

